



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43)

Veröffentlichungstag:
02.10.2024 Patentblatt 2024/40

(21)

Anmeldenummer: 23164640.7

(22)

Anmeldetag: 28.03.2023

(51)

Internationale Patentklassifikation (IPC):
C22C 38/02 (2006.01) C22C 38/04 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) C22C 38/08 (2006.01)
C22C 38/12 (2006.01) C22C 38/14 (2006.01)
C22C 38/16 (2006.01) C22C 38/32 (2006.01)
C22C 38/38 (2006.01) C23C 2/12 (2006.01)
C23C 2/40 (2006.01) C23C 22/07 (2006.01)
C23C 22/08 (2006.01) C23C 22/12 (2006.01)
C23C 22/18 (2006.01) C23C 2/26 (2006.01)

(52)

Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C22C 38/02; C22C 38/04; C22C 38/06;
C22C 38/08; C22C 38/12; C22C 38/14;
C22C 38/16; C22C 38/32; C22C 38/38; C23C 2/12;
C23C 2/26; C23C 22/362; C23C 22/74

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71)

Anmelder: ThyssenKrupp Steel Europe AG
47166 Duisburg (DE)

(72)

Erfinder:
• KÖYER, Maria
44141 Dortmund (DE)
• JUNGE, Fabian
46485 Wesel (DE)
• DOHR, Robin
46562 Voerde (DE)

(74)

Vertreter: ThyssenKrupp Steel Europe AG
Patente/Patent Department
Kaiser-Wilhelm-Straße 100
47166 Duisburg (DE)

(54)

SCHMELZTAUCHBESCHICHTETES UND PHOSPHATIERTES STAHLFLACHPRODUKT FÜR DIE WARMUMFORMUNG

(57)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein phosphatiertes Stahlflachprodukt. Der Reflexionsgrad des phosphatierten Stahlflachprodukts ist $\leq 0,65$. Des Weiteren betrifft die Erfindung ein warmumgeformtes Bauteil, hergestellt aus dem phosphatierten Stahlflachprodukt. Der Schichtaufbau des Korrosionsschutzüberzuges auf dem Stahlsubstrat (1) des erfindungsgemäßen warmumgeformten Bauteils besteht aus einer Legierungsschicht (2), einer Al-Basissschicht (3) und Si-reichen Phasen (4), die nicht miteinander verbunden und in der Al-Basissschicht (3) eingebettet sind. Auf der Oberfläche befindet sich eine Oxidschicht mit Phosphor (6). Optional kann das warmumgeformte Bauteil anschließend phosphatiert werden.

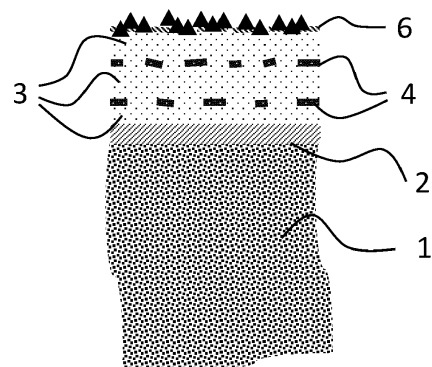


Fig. 2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein phosphatiertes Stahlflachprodukt mit einem Korrosionsschutzüberzug auf Aluminium-Basis und seine Herstellung, sowie ein Bauteil, das aus dem Stahlflachprodukt mittels Warmumformung hergestellt wird und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Bauteils.

[0002] Wenn nachfolgend von einem "Stahlflachprodukt" oder auch von einem "Blechprodukt" die Rede ist, so sind damit sowohl Walzprodukte, wie Stahlbänder oder -bleche, gemeint als auch "Blechzuschnitte" (auch Platinen genannt), die aus den Walzprodukten abgeteilt werden. Mit "Blechzuschnitten" sind auch Teile eines Walzproduktes gemeint, die eine Weiterverarbeitung erfahren haben, bei der es sich nicht um Warmumformung handelt, z.B.: Stanzen etc. "Blechformteile" oder "Blechbauteile" der erfindungsgemäßen Art sind aus derartigen Blechzuschnitten mittels Warmumformung hergestellt, wobei hier die Begriffe "Blechformteil" und "Blechbauteil" synonym verwendet werden.

[0003] In der vorliegenden Anmeldung sind alle Angaben zu Gehalten bezüglich der Stahlzusammensetzung auf das Gewicht bezogen, sofern nicht ausdrücklich anders erwähnt. Alle nicht näher bestimmten, im Zusammenhang mit einer Stahlliegierung stehenden "%-Angaben" sind daher als Angaben in "Gew.-%" zu verstehen.

[0004] Werden in der vorliegenden Anmeldung von Elementgehalten in Phasen gesprochen, so werden diese mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt. Die Angaben werden ebenfalls in "Gew.-%" gemacht. Die Si-reichen Phasen werden im Querschliff des Korrosionsschutzüberzuges durch Bestimmung des Siliziumgehaltes mittels Punkt- oder Flächenscans bestimmt. Um die Durchgängigkeit einer Phasenschicht zu bestimmen, werden mindestens 3 Lichtmikroskopische- und/oder REM-Aufnahmen ausgewertet. Der für die Lichtmikroskopischen- und/oder REM-Aufnahmen gewählte Bildausschnitt wird so gewählt, dass mindestens der gesamte metallische Überzug von der Oberfläche bis zum Stahlsubstrat zu erkennen ist. Hierzu wird auf einem REM-Bild der Anteil der Phase parallel zur Oberfläche und parallel zur Querschliffoberfläche vermessen. Hierzu wird eine Gerade parallel zur Oberfläche auf das REM-Bild gelegt. Um die Durchgängigkeit der Phase zu bestimmen, wird das Verhältnis der Gesamtlänge der Gerade innerhalb der Phase zur Gesamtlänge der Gerade bestimmt. Die Gerade parallel zur Oberfläche wird so gelegt, dass sich der maximale Wert des Verhältnisses ergibt. Dieser maximale Wert des Verhältnisses wird als Durchgängigkeit der Phase bezeichnet.

[0005] Im Folgenden werden die Martensitstarttemperatur und die AC1- und AC3-Temperatur definiert. Die Martensitstarttemperatur eines im Rahmen der erfindungsgemäßen Vorgaben liegenden Stahls ist gemäß der Formel:

$$Ms [^{\circ}C] = (490,85\% - 302,6\%C - 30,6\%Mn - 16,6\%Ni - 8,9\%Cr + 2,4\%Mo - 11,3\%Cu + 8,58\%Co + 7,4\%W - 14,5\%Si) [^{\circ}C/Gew.-%]$$

[0006] zu berechnen, wobei hier mit C% der C-Gehalt, mit %Mn der Mn-Gehalt, mit %Mo der Mo-Gehalt, mit %Cr der Cr-Gehalt, mit %Ni der Ni-Gehalt, mit %Cu der Cu-Gehalt, mit %Co der Co-Gehalt, mit %W der W-Gehalt und mit %Si der Si-Gehalt des jeweiligen Stahls in Gew.-% bezeichnet sind.

[0007] Die AC1-Temperatur und die AC3-Temperatur eines im Rahmen der erfindungsgemäßen Vorgaben liegenden Stahls ist gemäß den Formeln:

$$AC1[^{\circ}C] = (739\% - 22\%C - 7\%Mn + 2\%Si + 14\%Cr + 13\%Mo - 13\%Ni + 20\%V) [^{\circ}C/Gew.-%]$$

und

$$AC3[^{\circ}C] = (902\% - 225\%C + 19\%Si - 11\%Mn - 5\%Cr + 13\%Mo - 20\%Ni + 55\%V) [^{\circ}C/Gew.-%]$$

[0008] zu berechnen, wobei auch hiermit mit %C der C-Gehalt, mit %Si der Si-Gehalt mit %Mn der Mn-Gehalt mit %Cr der Cr-Gehalt, mit %Mo der Mo-Gehalt, mit %Ni der Ni-Gehalt und mit +%V der Vanadium-Gehalt des jeweiligen Stahls bezeichnet sind (Brandis H 1975 TEW-Techn. Ber. 1 8-10)

[0009] Der im Folgenden angegebene Bedeckungsgrad wird mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) bestimmt. Hierzu wird an mindestens 5 verschiedenen Positionen von der Oberfläche ein REM-Bild mit der Größe von 1x1 mm aufgenommen. Flächen ohne Phosphatkristalle, die einen Durchmesser >10µm haben, gelten als nicht belegt. Alle anderen Flächen werden als belegt definiert. Der Bedeckungsgrad ist definiert als (nicht belegte Fläche) / (belegte Fläche) und in % angegeben und als Mittelwert aus den 5 Positionen zu bestimmen.

[0010] Im Folgenden wird der Reflexionsgrad $\bar{R}$ im Infrarotbereich angegeben. Unter Infrarotbereich wird im Sinne dieser Anmeldung der Bereich der Wellenzahl von 667 - 10000 cm⁻¹ verstanden. Dies entspricht dem Wellenlängenbereich von 1 - 15 µm.

[0011] Der Reflexionsgrad $\bar{R}$ im Infrarotbereich wird im Sinne dieser Anmeldung bestimmt, indem ein Schwarzkörperstrahler als Referenz verwendet wird. Der Schwarzkörper hat dabei eine Temperatur von T=920°C, was einer mittleren

Ofentemperatur entspricht. Es wird also die spektrale Strahlungsleistung $i_\lambda(T)$ des Schwarzkörperstrahlers bei der Temperatur T mit der gemessenen spektralen Reflektivität ρ_λ multipliziert und über den Wellenlängenbereich integriert. Dieses Integral wird genormt auf die spektrale Strahlungsleistung integriert über den gleichen Wellenlängenbereich. Es gilt also

$$\bar{R}(T) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_\lambda \cdot i_\lambda(T) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda(T) d\lambda}$$

[0012] Dabei ergibt sich $i_\lambda(T)$ aus dem Planck'schen Strahlungsgesetz

$$i_\lambda(T) = 2\pi \frac{hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1}$$

[0013] mit der Lichtgeschwindigkeit c , dem Planck'schen Wirkungsquantum h und der Boltzmann-Konstante k_B . Die Integration erfolgt jeweils über den Bereich der Wellenlänge, der den Wellenzahlen von 667 - 10000 cm^{-1} entspricht, d.h. von $\lambda_1 = 1 \mu\text{m}$ bis $\lambda_2 = 15 \mu\text{m}$. Der nachfolgend verwendete Reflexionsgrad $\bar{R}$ ist definiert als $\bar{R}(920^\circ\text{C})$.

[0014] Wird im Folgenden von AS-Oberflächen gesprochen, dann handelt es sich hierbei um die Oberfläche eines Korrosionsschutzüberzug auf Aluminium-Basis mit Silizium.

[0015] Um die im modernen Karosseriebau geforderte Kombination aus geringem Gewicht, maximaler Festigkeit und Schutzwirkung zu bieten, werden heutzutage in den Bereichen der Karosserie, die im Fall eines Crashes besonders hohen Belastungen ausgesetzt sein können, Bauteile eingesetzt, die aus hochfesten Stählen warmumgeformt werden. Beim Warmumformen, auch Warmpresshärten genannt, werden Stahlplatten (auch als Blechzuschnitte bezeichnet), die zuvor von kalt- oder warmgewalztem Stahlband abgeteilt werden, auf eine Verformungstemperatur erwärmt, die im Allgemeinen oberhalb der Austenitisierungstemperatur des jeweiligen Stahls liegt, und im erwärmten Zustand in das Werkzeug einer Umformpresse gelegt. Im Zuge der anschließend durchgeführten Umformung erfährt der Blechzuschnitt bzw. das aus ihm geformte Bauteil durch den Kontakt mit dem kühlen Werkzeug eine schnelle Abkühlung. Die Abkühlraten sind dabei so eingestellt, dass sich im Bauteil ein Härtegefüge (d.h. martensitisches Gefüge) ergibt.

[0016] Um die warmumgeformten Bauteile vor Korrosion zu schützen sind unter anderem Korrosionsschutzüberzüge aus Aluminium und Silizium bekannt, die mittels Schmelztauchbeschichtung aufgebracht werden. WO 2015/036151 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines mit einem metallischen, vor Korrosion schützenden Überzug versehenen Stahlbauteils und ein entsprechendes Stahlbauteil. Das Verfahren gemäß diesem Dokument umfasst das Beschichten eines Stahlflachproduktes mit einer Legierung aus Aluminium, Zink, Magnesium und gegebenenfalls Silizium und Eisen, Schneiden einer Platine aus dem Stahlflachprodukt, Erwärmen der Platine und Umformen der Platine, um das gewünschte Stahlbauteil zu erhalten.

[0017] Aus dem Stand der Technik ist es bekannt Stahlflachprodukte und Bauteile zu phosphatieren. Die Phosphatierung wird zum einen für einen weiteren Korrosionsschutz aufgebracht und zum anderen verändert sich die Adhäsion der Oberfläche, was Auswirkungen zum Beispiel auf die Lackierbarkeit haben kann. Diese Phosphatierung kann nicht nur direkt auf das Stahlflachprodukt aufgetragen werden, sondern auch auf andere Korrosionsschutzüberzüge. Schneider et al. (ASC Appl. Mater Interfaces 2013, S.4224-4232) phosphatierten zum Beispiel Stahlflachprodukte, welche zunächst mit einem Aluminium /Silizium haltigen Korrosionsschutzüberzug beschichtet wurden. Die Phosphatkristalle wachsen hierbei auf den Si-reichen Phasen des Korrosionsschutzüberzuges. Mit den von Schneider et al. gewählten Bedingungen konnte allerdings keine komplette Bedeckung der Oberfläche mit Phosphatkristallen erreicht werden. Außerdem wird das Stahlflachprodukt nicht warmumgeformt.

[0018] Auch aus WO 2012/120081 A1 sind Phosphatverbindungen auf Aluminium /Silizium haltigen Korrosionsschutzüberzügen bekannt. Es wurde festgestellt, dass die Phosphatverbindungen zu einer erhöhten Aufheizrate auf Vorformtemperatur führen kann. Allerdings wird lediglich eine Verkürzung der Aufheizzeiten bei Aluminium /Silizium haltigen Korrosionsschutzüberzügen um 30% erreicht. Typischerweise werden auch warmumgeformte Bauteile für den Automobilbau phosphatiert. Der Phosphatierungsschritt findet hierbei nach der Warmumformung statt. Allerdings bildet sich bei üblichen Korrosionsschutzüberzügen aus Aluminium und Silizium während der Warmumformung eine Aluminiumoxidschicht. Auf Grund der hohen Temperaturen, während der Warmumformung entsteht eine dicke Aluminiumoxidschicht. Während des anschließenden Phosphatierungsschrittes sind die typischen Prozessparameter während der Phosphatierung nicht ausreichend, um die Oxidschicht aufzubrechen, wodurch der Konversionsprozess nicht gestartet

werden kann. Dadurch kann die Oberfläche des Bauteils nur zu einem geringen Anteil phosphatiert werden. Dies hat einen negativen Einfluss auf das optische Erscheinungsbild vor und nach der Korrosion, die Rauheit der Oberfläche und die Lackierbarkeit.

[0019] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demnach ein Stahlflachprodukt für die Warmumformung zur Verfügung zu stellen, mit dem am Bauteil eine vollständige Phosphatierung der Oberfläche erreicht werden kann und eine erhöhte Aufheizrate, bevorzugt $\geq 40\%$, auf die Verformungstemperatur während der Warmumformung sichergestellt werden kann.

[0020] Gelöst wird die Aufgabe mit einem Stahlflachprodukt, dass mit einem Korrosionsschutzüberzug auf Aluminium-Basis, bestehend aus einer Legierungsschicht und einer Al-Basissschicht, versehen ist und einen Reflexionsgrad im Infrarotbereich von $\leq 0,65$ aufweist. Der niedrige Reflexionsgrad führt zu einer erhöhten Aufheizrate, bevorzugt $\geq 40\%$, während der Warmumformung, da die Strahlungswärme im Ofeninneren während des Warmumformschritts im Wesentlichen im Infrarotbereich emittiert wird. Außerdem kann aus dem erfindungsgemäßen Stahlflachprodukt ein warmumgeformtes Bauteil mit einer vollständigen Phosphatierung hergestellt werden. Dies kann in einem alleinigen Phosphatierungsschritt nach der Warmumformung wegen der dann geformten Aluminiumoxidschicht auf der Oberfläche nicht erreicht werden.

[0021] Die Erfindung betrifft ein phosphatiertes Stahlflachprodukt, umfassend ein Stahlsubstrat und einen Korrosionsschutzüberzug, wobei das Stahlsubstrat neben Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen aus

C:	0,04 % - 0,45 %,
Mn:	0,5 % - 2,6 %,
Si:	0,02 % - 1,2 %,
Al:	0,02 - 1,0 %,
P:	$\leq 0,05\%$,
S:	$\leq 0,02\%$,

sowie optional einem oder mehreren der folgenden Elemente mit den Gehalten:

Ti:	0,01 % - 0,08 %,
Nb:	0,02% - 0,08 %,
B:	0,001 % - 0,005 %,
Cr:	0,08 % bis zu 1,0 %,
Mo:	$\leq 0,5\%$,
Ni:	$\leq 0,5\%$,
Cu:	$\leq 0,2\%$,
V:	$\leq 0,1\%$,

besteht, und wobei der Korrosionsschutzüberzug auf Aluminium-Basis ist und eine Legierungsschicht und eine Al-Basissschicht aufweist, gekennzeichnet dadurch, dass der Reflexionsgrad $\bar{R}$ im Infrarotbereich $< 0,65$ ist, bevorzugt $< 0,55$, insbesondere $< 0,40$, besonders bevorzugt $< 0,35$.

[0022] Durch die Einstellung der Legierungselemente wird die Verarbeitbarkeit, Beschichtbarkeit und die Endeigenschaften sichergestellt. Die Erläuterungen des Stahlsubstrates inklusive der bevorzugten Ausführungsvarianten gelten sowohl für das phosphatierte Stahlflachprodukt als auch für das entsprechende Herstellungsverfahren sowie für das Bauteil und das Herstellverfahren des Bauteils.

[0023] Kohlenstoff ("C") ist zu mindestens 0,04 % im erfindungsgemäßen Stahl enthalten und trägt zur Härtebarkeit des Stahls bei, indem die Ferrit- und Bainitbildung sowie die Bildung von Restaustenit im Gefüge verzögert wird. Um die Vorteile des Kohlenstoffs sicher nutzen zu können, hat sich ein Anteil von mindestens 0,07 %, besonders bevorzugt mindestens 0,10 % als vorteilhaft gezeigt. Ein zu hoher Kohlenstoffgehalt kann dazu führen, dass die Schweißigenschaften des Stahlflachproduktes sich verschlechtern, daher wird der Kohlenstoffgehalt erfindungsgemäß auf 0,45 %, bevorzugt auf 0,4 % und besonders bevorzugt auf 0,25 % begrenzt.

[0024] Durch Mangan ("Mn") Zugabe wird die Ferrit- und Bainitbildung im Stahlflachprodukt verzögert. Um einen möglichst geringen Anteil von Ferrit und Bainit beim Abkühlen nach der Warmumformung zu erhalten, hat sich eine Zugabe von 0,5 % als vorteilhaft erwiesen. In einer bevorzugten Variante kann ein Mangangehalt von mindestens 0,8 %, besonders bevorzugt mindestens 1,0 % dem Stahlflachprodukt hinzugefügt werden. Bei zu hohen Mangangehalten verschlechtert sich die Verarbeitbarkeit des Stahls, daher ist der Mangangehalt auf 2,6 % begrenzt. Insbesondere um die Schweißigenschaften zu verbessern, sollte der Mangangehalt auf bevorzugt 1,6 % und besonderes bevorzugt auf 1,30

% begrenzt sein.

[0025] Silizium ("Si") führt zur Mischkristallverfestigung am warmumgeformten Produkt und somit zu einer weiteren Erhöhung der Härtebarkeit. Hierzu hat sich ein erfindungsgemäßer Anteil von mindestens 0,02 % als geeignet herausgestellt. Als besonders vorteilhaft um die Härtebarkeit einzustellen hat sich ein Anteil von mindestens 0,06 % und besonders bevorzugt von mindestens 0,35 % herausgestellt. Ein zu hoher Siliziumgehalt im Stahlflachprodukt kann eine nachteilige Auswirkung auf die Beschichtbarkeit haben. Daher wird erfindungsgemäß der Siliziumgehalt auf 1,2 %, bevorzugt 1,1 %, besonders bevorzugt 0,9 % begrenzt.

[0026] Aluminium "Al" kann dem Stahl als Deoxidationsmittel hinzugegeben. Hierzu wird dem Stahl mindestens 0,02 % und bevorzugt mindestens 0,03 % Aluminium hinzugegeben. Ein zu hoher Aluminiumgehalt kann allerdings die AC3 Temperatur nach oben verschieben und erschwert somit die Warmumformung. Daher hat es sich als vorteilhaft herausgestellt den Aluminiumgehalt auf 1,0, bevorzugt 0,5 % und besonders bevorzugt auf 0,1 % zu begrenzen.

[0027] Phosphor ("P") und Schwefel ("S") sind Verunreinigungen im Stahlflachprodukt, welche durch Eisenerz entstehen. Ziel ist es die Gehalte so gering wie möglich zu halten, da mechanische Eigenschaften durch einen zu hohen Gehalt negativ beeinträchtigt werden können. Zu diesem Zweck ist der Phosphorgehalt in der vorliegenden Erfindung auf 0,05 %, bevorzugt auf 0,03 %, begrenzt. Der Schwefelgehalt sollte der Erfindung gemäß höchstens gleich 0,02 % sein.

[0028] Neben der Verunreinigung durch Schwefel und Phosphor können noch weitere Elemente als Verunreinigungen im Stahlflachprodukt auftreten. Diese weiteren Elemente werden als "unvermeidbare Verunreinigungen" zusammengefasst. Der Gehalt an diesen unvermeidbaren Verunreinigungen beträgt bevorzugt in Summe maximal 0,2 % und besonders bevorzugt 0,1 %.

[0029] Für die nachfolgend beschriebenen optionalen Legierungselemente Ti, Nb, B, Cr, Mo, Ni, Cu und V, für die eine Untergrenze angegeben ist, können auch Gehalte unterhalb der jeweiligen Untergrenze als Verunreinigungen im Stahlflachprodukt vorkommen. In diesem Fall zählen sie auch zu den "unvermeidbaren Verunreinigungen".

[0030] Die Elemente Titan, Niob, Bor, Chrom, Molybdän, Nickel, Kupfer und Vanadium können dem Stahl des erfindungsgemäßen Stahlflachprodukts jeweils einzeln oder in Kombination optional hinzulegiert werden.

[0031] Ein optionales Hinzufügen von Titan "Ti" kann dazu führen, dass die Kornfeinung verbessert wird. Hierzu kann eine optionale Zugabe von mindestens 0,01 % helfen. Der Titangehalt sollte auf 0,08% begrenzt sein, da zu hohe Titangehalte die Kaltwalzbarkeit und die Rekristallisierbarkeit negativ beeinträchtigen.

[0032] Niob "Nb" beeinflusst die Kornfeinung während der Austenitisierung im Warmumformprozess. Dafür hat es sich als vorteilhaft herausgestellt mindestens 0,02 % Nb dem erfindungsgemäßen Stahl hinzuzufügen. Allerdings führt Niob zu einer verschlechterten Rekristallisierbarkeit. Daher beträgt der maximale Niob-Gehalt 0,08 %, bevorzugt 0,06 %.

[0033] Bor "B" wird hinzulegiert, um die Härtebarkeit des Stahlflachproduktes zu verbessern. Der Effekt tritt auf bei einem Borgehalt von mindestens 0,001 %, bevorzugt mindestens 0,002 % auf. Bei zu hohen Borgehalten können sich Bornitride bzw. Borkarbid bilden, daher ist der Borgehalt auf maximal 0,005 %, bevorzugt 0,004 % begrenzt.

[0034] Chrom "Cr" wird dem Stahl hinzugegeben um eine vollständige Martensitbildung bei geringen Abkühlraten zu ermöglichen, indem die Ferrit- und Perlitbildung unterdrückt wird. Der positive Effekt von Chrom kann bei Gehalten von mindestens 0,08 %, bevorzugt mindestens 0,18 %, genutzt werden. Bei zu hohen Chromgehalten wird allerdings die Beschichtbarkeit des Stahls negativ beeinflusst. Daher ist der maximale Chromgehalt auf 1,0 %, bevorzugt auf 0,5 % begrenzt.

[0035] Molybdän "Mo" kann optional auch dazu genutzt werden die Ferritbildung zu unterdrücken, da Molybdän die Phasenumwandlung durch Karbidbildung an den Korngrenzen verlangsamt und durch die Absenkung der Korngrenzenergie die Nukleationsrate von Ferrit verringert. Die Wirkung tritt insbesondere ab einem Gehalt von mindestens 0,002 % ein. Auf Grund der hohen Kosten des Elements Molybdän sollte der maximale Gehalt auf 0,5 % begrenzt sein.

[0036] Dem Stahl kann optional Nickel "Ni" hinzugefügt werden. Das optionale Hinzufügen von insbesondere mindestens 0,01 % Nickel führt zu einer Absenkung der Ac3 Temperatur und hilft die Bildung von Bainit und Ferrit zu unterdrücken. Aus ökonomischen Gründen sollte der maximale Nickelgehalt auf 0,5 %, insbesondere 0,20 % beschränkt sein.

[0037] Kupfer "Cu" kann optional mit einem Gehalt von insbesondere mindestens 0,01 % hinzulegiert werden, um die Härtebarkeit zu erhöhen. Beschränkt werden sollte der maximale Cu-Gehalt auf höchstens 0,2 %, bevorzugt 0,1 %, da sich die Warmwalzeigenschaften bei zu hohen Kupfergehalten verschlechtern.

[0038] Vanadium "V" kann optional mit insbesondere mindestens 0,001 % hinzulegiert werden. Maximal wird der Vanadiumgehalt aus Kostengründen auf 0,1 % beschränkt.

[0039] Das Stahlflachprodukt ist mit einem Korrosionsschutzüberzug versehen, welcher auf Aluminium-Basis ist und eine Legierungsschicht und eine Al-Basissschicht aufweist.

[0040] Ein solcher Korrosionsschutzüberzug wird bevorzugt durch Schmelztauchbeschichten des Stahlflachproduktes erzeugt. Dabei wird das Stahlflachprodukt durch eine flüssige Schmelze geführt, die aus mindestens 3 %, bevorzugt mindestens 7 %, besonders bevorzugt mindestens 12 % und maximal 15 %, bevorzugt maximal 12 % Silizium (Si) besteht, sowie bis zu 4,0 % Eisen (Fe), bevorzugt 1 - 3,5 % Fe, besonders bevorzugt 2 - 3,5 % Fe, bevorzugt 0,2 - 0,7 % Magnesium, und optional bis zu 15 % Zink (Zn), bevorzugt bis zu 10 % Zn und optionalen weiteren Bestandteilen, deren Gehalte in Summe auf höchstens 2,0 % beschränkt sind, und als Rest Aluminium besteht.

[0041] Die Dicke des auf dem Stahlflachprodukt aufgetragenen Korrosionsschutzüberzuges beträgt typischerweise 10 - 40 μm je Seite. Das Aufschlaggewicht beträgt typischerweise 30 - 100 g/m², bevorzugt 40 - 80 g/m² je Seite.

[0042] Beim Schmelztauchbeschichten diffundiert Eisen aus dem Stahlsubstrat in den flüssigen Überzug, so dass der Korrosionsschutzüberzug des Stahlflachproduktes beim Erstarren insbesondere eine Legierungsschicht und eine Al-Basissschicht aufweist.

[0043] In einer besonderen Ausführung ist das erfindungsgemäße phosphatierte Stahlflachprodukt dadurch gekennzeichnet, dass die Legierungsschicht aus

Fe:	35 % - 90 %,
Si:	0,1 % - 10 %,
optional	bis zu 0,5 % Mg

und optionalen weiteren Bestandteilen, deren Gehalte in Summe auf höchstens 2,0 % beschränkt sind, und als Rest Aluminium besteht und die Al-Basissschicht aus

Si:	1,0 - 15 %,
-----	-------------

und optional

Fe:	1 - 4 %,
Mg:	bis zu 0,7 %,
Zn:	bis zu 15 %

und optionalen weiteren Bestandteilen, deren Gehalte in Summe auf höchstens 2,0 % beschränkt sind, und als Rest Aluminium besteht.

[0044] Die Legierungsschicht hat eine Grenzsicht zum Stahlsubstrat und die andere Grenzsicht zur Al-Basissschicht. Durch die Diffusion von Eisen in den Überzug, ist Eisen in der Legierungsschicht angereicht. Die Legierungsschicht besteht bevorzugt aus mindestens 35 % Eisen. Der maximale Gehalt von Eisen in der Legierungsschicht beträgt bevorzugt 90 %, besonders bevorzugt 55 %. Der Siliziumgehalt in der Legierungsschicht beträgt bevorzugt mindestens 0,1 % und insbesondere maximal 10 %. Optional kann die Legierungsschicht Magnesium enthalten. Der Gehalt von Magnesium sollte auf 0,5 % begrenzt sein. Als besonders vorteilhaft hat sich ein Magnesiumgehalt von mindestens 0,1 % herausgestellt. Des Weiteren besteht die Legierungsschicht optional aus weiteren Bestandteilen, deren Gehalt höchstens 2,0 % beschränkt sind und als Rest Aluminium. Die optionalen weiteren Bestandteile beinhalten insbesondere die optionalen Bestandteile der Schmelze, z.B. Zink.

[0045] Die Al-Basissschicht grenzt an die Legierungsschicht unmittelbar an. Bevorzugt entspricht die Zusammensetzung der Al-Basissschicht der Zusammensetzung der Schmelze. Diffusionsvorgänge können allerdings zu abweichenden Gehalten führen. In einer besonderen Ausführungsform beträgt der Siliziumgehalt in der Al-Basissschicht mindestens 1,0 %, bevorzugt 7,0 %, besonders bevorzugt 9,0 % und der maximale Siliziumgehalt beträgt 15 %, bevorzugt 12 %, besonders bevorzugt 10 %. Optional kann der Anteil von Eisen in der Al-Basissschicht 1 %, bevorzugt 2 % betragen. Maximal sollte der Anteil von Eisen auf 4 %, besonders bevorzugt 3,5 %, beschränkt sein. Des Weiteren kann Magnesium in Anteilen bis zu 0,7 %, bevorzugt 0,4 % in der Al-Basissschicht enthalten sein. In einer besonderen Ausführung ist der minimale Anteil von Magnesium in der Al-Basissschicht 0,2 %. Zusätzlich kann in der Al-Basisssicht Zink mit einem maximalen Anteil von 15 % enthalten sein, optional weitere Bestandteile, deren Gehalte in Summe auf höchstens 2,0 % beschränkt sind und als Rest Aluminium.

[0046] Zur Lösung der Aufgabe wird das Stahlflachprodukt phosphatiert. Als Phosphatierungslösung werden kommerzielle Phosphatierungslösungen wie z.B.: Gardobond 26 T mit dem Additiv H7255 verwendet. Insbesondere umfassen die Phosphatierungslösungen dabei Zink, Nickel, Mangan, Phosphorsäure und Fluoride.

[0047] In einer besonderen Ausführungsform ist das phosphatierte Stahlflachprodukt dadurch gekennzeichnet, dass der Bedeckungsgrad mit Metallphosphaten auf der Oberfläche des Stahlflachproduktes mindestens 10 %, bevorzugt 25 % besonders bevorzugt 30 % beträgt. In einer weiteren besonderen Ausführungsform, wenn es sich während des Auftrags der Phosphatierungslösung bei dem Stahlflachprodukt um Blechzuschnitte handelt, liegt der Bedeckungsgrad bei mindestens 72 %, bevorzugt 80 %, besonders bevorzugt 85 %. In einer anderen Ausführungsform kann aus prozesstechnischen Gründen der Bedeckungsgrad auf maximal 90 %, bevorzugt 79 % besonders bevorzugt 72 % begrenzt sein, wenn es sich während des Auftrags der Phosphatierungslösung bei dem Stahlflachprodukt um ein Walzprodukt handelt.

[0048] Der hohe Bedeckungsgrad fördert eine homogene Aufheizung des Stahlflachproduktes auf die Verformungstemperatur. Bei einem niedrigeren Bedeckungsgrad kann es während der Erwärmung kurzzeitig lokal zu unterschiedlichen Temperaturen kommen, da die lokale Reflektivität an nicht mit Metallphosphaten bedeckten Stellen geringer ist als an den Stellen, die mit Metallphosphaten bedeckt sind. Außerdem ist durch einen hohen Bedeckungsgrad auf dem Stahlflachprodukt sichergestellt, dass das warmumgeformte Bauteil später vollständig phosphatiert ist.

[0049] Der pH-Wert der Phosphatierungslösung beträgt mindestens gleich 2,0, bevorzugt 2,5, besonders bevorzugt 2,8, und maximal 3,5, bevorzugt 3,4, besonders bevorzugt 3,3, insbesondere 3,2. Bei zu niedrigem pH-Wert kann keine geschlossene Phosphatierungsschicht gebildet werden, da keine ausreichende pH-Wertänderung an der Oberfläche zur Kristallisation erreicht wird. Bei zu hohen pH-Werten ist die Lösung nicht stabil und es kommt zur Ausfällung von Metallphosphaten und es bildet sich keine geschlossene Schicht. Dadurch kann es zu einem Beizangriff an der Oberfläche kommen.

[0050] Die Zinkkonzentration in der Phosphatierungslösung beträgt dabei mindestens 1 g/l. Die maximale Zinkkonzentration beträgt 15 g/l. Die Nickelkonzentration beträgt mindestens 0,5 g/l und maximal 10 g/l in der Phosphatierungslösung.

[0051] In einer besonderen Ausführungsform kann die Zinkkonzentration und/oder der Nickelkonzentration durch eine Zugabe in Form von wasserlöslichen Salzen erhöht werden, so dass die Summe der Zinkkonzentration und der Nickelkonzentration in der Phosphatierungslösung mindestens 2,4 g/l, bevorzugt mindestens 7,5 g/l, besonders bevorzugt mindestens 7,8 g/l beträgt. Die Nickelkonzentration in der Phosphatierungslösung beträgt nach der optionalen Zugabe mindestens 4 g/l, bevorzugt 5 g/l, besonders bevorzugt mindestens 6 g/l. Die erhöhte Zinkkonzentration und/oder Nickelkonzentration führt dazu, dass das Zinkphosphatauflagengewicht (bzw. Nickelphosphatauflagengewicht) bei gleicher Phosphatierzeit um mindestens 100 % steigt. Im Umkehrschluss sind geringere Phosphatierzeiten erforderlich, um eine geschlossene Phosphatierungsschicht zu erhalten, wodurch ein höherer Durchsatz während der Phosphatierung möglich ist.

[0052] Fluoride sind in der Phosphatierungslösung mit mindestens 0,5 g/l F- enthalten. In einer besonderen Ausführungsform beträgt die Fluoridkonzentration mindestens 1,25 g/l F-, bevorzugt 1,66 g/l F-, was im Vergleich zur Phosphatierung mit niedrigeren Fluoridkonzentrationen zu einer Erhöhung des Schichtgewichts um mindestens 100 % führt. Der Fluoridgehalt beträgt in der vorliegenden Erfindung maximal 3,8 g/L F-, bevorzugt 3 g/l F-, besonders bevorzugt 2,7 g/l F-.

[0053] Insbesondere können der Phosphatierungslösung Oxidationsmittel wie Dimethylsulfoxid oder Nitrate enthalten. In einer besonderen Ausführungsform beträgt die Nitratkonzentration mindestens 3g/l, bevorzugt mindestens 10 g/l, besonders bevorzugt mindestens 12 g/l. Durch die Erhöhung der Nitratkonzentration verringert sich die Wasserstoffentwicklung während des Phosphatierungsschrittes und es kann sich eine homogenere Phosphatierungsschicht ausbilden.

[0054] In einer besonderen Ausführungsform kann der Phosphatierungslösung Polyethyenglykol als Additiv zugegeben werden. Bei einer Zugabe, so dass sich eine Konzentration von mindestens 0,05 g/l, insbesondere 0,1 g/l einstellt, erhöht sich ebenfalls das Schichtgewicht bei gleicher Phosphatierungsdauer. Die Konzentration sollte auf 5 g/l, insbesondere 1 g/l begrenzt sein, da eine zu hohe Konzentration negative Eigenschaften auf die Phosphatierungsqualität hat.

[0055] Optional kann der Phosphatierungslösung Kupfer hinzugefügt werden. Das Kupfer kann in Form von wasserlösliche Kupfer-Salzen, insbesondere Kupfer-Carbonat und/oder Kupfer-Nitrat, zugegeben werden. Die Kupferkonzentration in der Phosphatierungslösung beträgt dann mindestens 0,01 g/l, bevorzugt 0,05 g/l. Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass bei AS Oberflächen Bereiche gibt, die die oberflächennahen Si-reichen Phasen aufweisen. In diesen Bereichen wirken die Si-reichen Phasen als Kristallisationsstellen, da die Si-reichen Phasen als sogenannte Mikrokathoden fungieren. Durch die Zugabe von Kupfer können auch die Kupferpartikel als zusätzliche Mikrokathoden agieren. Diese zusätzlichen Mikrokathoden befinden sich nun auch zwischen den Bereichen mit den Si-reichen Phasen an der Oberfläche. Dies führt dazu, dass sich eine homogenere Phosphatierungsschicht ausbildet und kürzere Phosphatierungszeiten für eine vollständige Phosphatierung ausreichend sind. Die Kupferzugabe sollte beschränkt werden, so dass sich maximal eine Konzentration von 0,5 g/l einstellt, da bei höheren Konzentrationen die Cu-Abscheidung eine effektive Phosphatabscheidung verhindert. Insbesondere sollte die Kupferzugabe außerdem aus Ressourcengründen auf maximal 0,1 g/l beschränkt werden.

[0056] Das erfindungsgemäße Stahlflachprodukt hat einen Reflexionsgrad $\bar{R}$ im Infrarotbereich $\leq 0,65$, bevorzugt $< 0,55$, insbesondere $< 0,40$, bevorzugt $< 0,35$ auf. Je kleiner der Reflexionsgrad der Oberfläche ist, desto weniger stark reflektiert die Oberfläche. Das bedeutet, dass mehr Wärme in das Stahlflachprodukt aufgenommen werden kann. Daher hat ein niedriger Reflexionsgrad eine positive Auswirkung auf die Aufheizrate.

[0057] Eingestellt wird der Reflexionsgrad bei der Herstellung des Stahlflachprodukts.

[0058] Das Verfahren zum Herstellen eines phosphatierten Stahlflachprodukts umfasst die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellen eines zuvor beschriebenen Stahlsubstrats
- b) Schmelztauchbeschichten des Stahlsubstrats mit einem Korrosionsschutzüberzug auf Aluminium-Basis, wobei

der Korrosionsschutzüberzug eine Legierungsschicht und eine Al-Basissschicht aufweist

- c) Dressieren des Stahlflachproduktes
- d) Optionales Reinigen des Stahlflachproduktes
- e) Optionales Aktivieren des Stahlflachproduktes
- 5 f) Phosphatieren des Stahlflachproduktes mit einer Phosphatierungslösung
- g) Optional alkalisches Reinigen des Stahlflachproduktes
- h) Optional Beölen des Stahlflachproduktes

[0059] In Arbeitsschritt a) wird ein erfindungsgemäßes Stahlsubstrat mit der vorgegebenen Legierung zur Verfügung gestellt. Das Stahlsubstrat wird mittels konventioneller Methoden hergestellt. Eine mögliche Ausführungsform ist die Folgende:

Es wird zunächst eine Bramme oder Dünnbramme zur Verfügung gestellt, die mittels Brammenstrangguss oder Dünnbrammenstrangguss erzeugt werden kann. Dies Bramme oder Dünnbramme wird durchwärmt, optional vorgewalzt, warmgewalzt und optional gehaspelt. Dann wird das Stahlsubstrat entzündert, optional kaltgewalzt und optional geglüht.

[0060] In Arbeitsschritt b) wird das Stahlsubstrat mit einem Korrosionsschutzüberzug schmelztauchbeschichtet. Bevorzugt findet die Schmelztauchbeschichtung in einem kontinuierlichen Prozess statt.

[0061] In Arbeitsschritt c) wird das Stahlflachprodukt dressiert, um die Oberflächenrauigkeit zu verbessern. Erfindungsgemäß werden Dressiergrade von bis zu 3 %, bevorzugt bis zu 2 %, erreicht.

[0062] In Arbeitsschritt d) wird das Stahlflachprodukt optional gereinigt. Ob dieser Schritt notwendig ist, hängt von der Bandsauberkeit und den verwendeten Dressiermitteln ab. In einer besonderen Ausführungsform kann das Reinigen mit Lösung, welche als Hauptbestandteile Natriumhydroxid und Wasser umfasst, erfolgen.

[0063] In Arbeitsschritt e) kann das Stahlflachprodukt optional aktiviert werden. Die Aktivierungslösung führt dazu, dass auf der Oberfläche mehr Nukleationskeime für die spätere Phosphatierung vorhanden sind. Bevorzugt besteht die Aktivierungslösung aus Zinkphosphaten, da dann nach der anschließenden Phosphatierung eine höhere Zinkphosphatauflage erreicht werden kann, verglichen mit Aktivierungen aus anderen Phosphatverbindungen, wie z.B.: Titanylphosphate. Es können kommerziell verfügbare Aktivierungslösungen verwendet werden wie z.B. die Aktivierungen ZL 6 oder V6513, insbesondere V6559 von Chemetall. Die verwendete Aktivierungskonzentration beträgt mindestens 1 g/l, insbesondere mindestens 3 g/l, um ausreichend Nukleationskeime auf die Oberfläche aufzubringen. Oberhalb einer Konzentration von 10 g/l wurde keine signifikante Verbesserung festgestellt, daher ist die Aktivierungskonzentration auf 10 g/l begrenzt. Um weitere Ressourcen zu sparen, beträgt die Aktivierungsbadkonzentration insbesondere maximal 5 g/l.

[0064] In Arbeitsschritt f) wird das Stahlflachprodukt mit einer Phosphatierungslösung phosphatiert, insbesondere mit einer der zuvor als vorteilhaft erläuterten Phosphatierungslösung.

[0065] In Arbeitsschritt g) wird das Stahlflachprodukt optional alkalisch gereinigt. Außerdem kann Stahlflachprodukt alternativ optional gespült werden. Dieser Reinigungsschritt kann dazu dienen, den Fluoridgehalt auf der Oberfläche zu reduzieren. Die Reduzierung kann gewünscht sein, um während der Warmumformung die Bildung einer giftigen HF-Atmosphäre zu verhindern.

[0066] In Arbeitsschritt h) wird das Stahlflachprodukt optional beölt.

[0067] Aus dem phosphatierten Stahlflachprodukt kann ein warmumgeformtes Bauteil hergestellt werden. Hierzu sind die folgenden Verfahrensschritte notwendig:

- a) Bereitstellen eines zuvor beschriebenen Stahlflachproduktes;
- b) Optionales Abteilen eine Blechzuschnittes aus dem Stahlflachprodukt und optionales Weiterverarbeiten;
- c) Erwärmen des Blechzuschnittes derart, dass zumindest teilweise die AC3 Temperatur des Zuschnitts überschritten ist und die Temperatur T_{Einlg} des Zuschnitts beim Einlegen in ein für ein Warmpressformen vorgesehenes Umformwerkzeug (Arbeitsschritt d)) zumindest teilweise eine Temperatur oberhalb von $M_s + 100^\circ\text{C}$ aufweist, wobei M_s die Martensitstarttemperatur bezeichnet;
- d) Einlegen des erwärmten Blechzuschnitts in ein Umformwerkzeug, wobei die für das Entnehmen aus der Erwärmungseinrichtung und das Einlegen des Zuschnitts benötigte Transferdauer t_{Trans} höchstens 20 s, bevorzugt höchstens 15 s, beträgt;
- e) Warmpressformen des Blechzuschnitts zu dem Blechformteil, wobei der Zuschnitt im Zuge des Warmpressformens über eine Dauer t_{WZ} von mehr als 1 s mit einer zumindest teilweise mehr als 30 K/s betragenden Abkühlgeschwindigkeit r_{WZ} auf die Zieltemperatur T_{Ziel} abgekühlt und optional dort gehalten wird;
- f) Entnehmen des auf die Zieltemperatur abgekühlten Blechformteils aus dem Werkzeug.

[0068] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen warmumgeformten Bauteils wird unter Arbeitsschritt a) das zuvor beschriebene Stahlflachprodukt bereitgestellt. Handelt es sich bei dem Stahlflachprodukt um ein Walzprodukt kann es in Schritt b) optional noch in Blechzuschnitte abgeteilt werden und optional eine Weiterverarbeitung erfahren, bei der es sich nicht um Warmumformung handelt, z.B.: Stanzen etc. Handelt es sich bei dem Stahlflachprodukt unter Schritt a)

bereits um Blechzuschnitte entfällt Schritt b).

[0069] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen, warmumgeformten Bauteils wird das unter Arbeitsschritt a) bereitgestellte Stahlflachprodukt in Arbeitsschritt c) zumindest teilweise auf AC3 Temperatur erwärmt. Außerdem muss die Temperatur T_{Einlg} des Zuschnitts beim Einlegen in ein für ein Warmpressformen vorgesehenes Umformwerkzeug (Arbeitsschritt d)) zumindest teilweise eine Temperatur oberhalb von $Ms+100\text{ °C}$ betragen. Unter teilweise Überschreiten einer Temperatur (hier AC3 bzw. $Ms+100\text{ °C}$) wird im Sinne dieser Anmeldung verstanden, dass mindestens 30 %, insbesondere mindestens 60 %, des Volumens des Zuschnitts eine entsprechende Temperatur überschreiten. Beim Einlegen in das Umformwerkzeug weist also mindestens 30 % des Zuschnitts ein austenitisches Gefüge auf, d.h. die Umwandlung vom ferritischen ins austenitische Gefüge muss beim Einlegen in das Umformwerkzeug noch nicht abgeschlossen sein. Vielmehr können bis zu 70 % des Volumens des Zuschnitts beim Einlegen in das Umformwerkzeug aus anderen Gefügebestandteilen, wie angelassenem Bainit, angelassenem Martensit und/oder nicht bzw. teilweise rekristallisiertem Ferrit bestehen. Zu diesem Zweck können bestimmte Bereiche des Zuschnitts während der Erwärmung gezielt auf einem niedrigeren Temperaturniveau gehalten werden als andere. Hierzu kann die Wärmezufuhr gezielt nur auf bestimmte Abschnitte des Zuschnitts gerichtet werden oder die Teile, die weniger erwärmt werden sollen, gegen die Wärmezufuhr abgeschirmt werden. In dem Teil des Zuschnittsmaterials, dessen Temperatur niedriger bleibt, entsteht im Zuge der Umformung im Werkzeug kein oder nur deutlich weniger Martensit, so dass das Gefüge dort deutlich weicher ist als in den jeweils anderen Teilen, in denen ein martensitisches Gefüge vorliegt. Auf diese Weise kann im jeweils geformten Blechformteil gezielt ein weicherer Bereich eingestellt werden, indem beispielsweise eine für den jeweiligen Verwendungszweck optimale Zähigkeit vorliegt, während die anderen Bereiche des Blechformteils eine maximierte Festigkeit besitzen.

[0070] Maximale Festigkeitseigenschaften des erhaltenen Blechformteils können dadurch ermöglicht werden, dass die zumindest teilweise im Blechzuschnitt erreichte Temperatur zwischen AC3 und 1000 °C , bevorzugt zwischen 850 °C und 950 °C liegt.

[0071] Eine optimal gleichmäßige Eigenschaftsverteilung lässt sich dadurch erreichen, dass der Zuschnitt im Arbeitsschritt c) vollständig durcherwärmt wird.

[0072] Bei einer bevorzugten Ausführungsvariante beträgt die mittlere Aufheizgeschwindigkeit r_{Ofen} des Blechzuschnittes beim Erwärmen in Schritt c) mindestens 5 K/s, bevorzugt mindestens 11 K/s, insbesondere mindestens 15 K/s. Die mittlere Aufheizgeschwindigkeit r_{Ofen} ist dabei als mittlere Aufheizgeschwindigkeit von 30 °C auf 700 °C zu verstehen.

[0073] Die Aufheizgeschwindigkeit ist insbesondere von der Blechdicke abhängig. Daher ist in einer bevorzugten Ausführungsvariante das Produkt aus Aufheizgeschwindigkeit und Blechdicke in dem Temperaturbereich 30 °C bis 700 °C größer gleich 12 (K*mm)/s , bevorzugt größer gleich 15 (K*mm)/s , besonders bevorzugt größer gleich 18 (K*mm)/s .

[0074] In einer besonderen Ausführungsform ist die mittlere Aufheizgeschwindigkeit im Temperaturbereich 500 °C bis 750 °C geringer ist als die mittlere Aufheizgeschwindigkeit im Temperaturbereich 30 °C bis 700 °C . Insbesondere ist die mittlere Aufheizgeschwindigkeit im Bereich 500 °C bis 750 °C $\geq 7\text{ K/s}$, bevorzugt $\geq 9\text{ K/s}$, besonders bevorzugt $\geq 10\text{ K/s}$.

[0075] Durch die Phosphatierung auf dem verwendeten Stahlsubstrat ist das Produkt aus mittlerer Aufheizgeschwindigkeit und Blechdicke erhöht sich im Vergleich zu einem nicht phosphatierten Stahlsubstrat. Die Schicht mit Metallphosphaten verändert den Reflexionsgrad der Oberfläche. Die Verbesserung der Aufheizrate im Vergleich zu einem nicht phosphatierten Stahlblech beträgt mindestens 40 %, bevorzugt 60 %, besonders bevorzugt 70 %, insbesondere 80 %. Dabei ist die Verbesserung der Aufheizrate definiert als $(\text{Aufheizrate}_{\text{phosphatiert}} - \text{Aufheizrate}_{\text{unphosphatiert}}) / \text{Aufheizrate}_{\text{unphosphatiert}}$, wobei alle anderen Parameter nicht verändert werden. Dadurch ist es möglich mit einem geringeren Energieaufwand die Warmumformung durchzuführen.

[0076] Bevorzugt beträgt der Taupunkt im Ofen bei dem Warmumformschritt mindestens -20 °C , bevorzugt mindestens -15 °C , insbesondere mindestens -5 °C , besonders bevorzugt mindestens 0 °C , insbesondere mindestens 5 °C und maximal $+25\text{ °C}$, bevorzugt maximal $+20\text{ °C}$ insbesondere maximal $+15\text{ °C}$. In einer besonderen Ausführung besteht die Atmosphäre im Ofen aus Luft, d.h. 19 - 22 Vol. % Sauerstoff und 77- 79 Vol. % Stickstoff und unvermeidbaren Luftbestandteilen (z.B. Edelgase).

[0077] Bei einer speziellen Ausführungsvariante erfolgt die Erwärmung in Schritt c) stufenweise in Bereichen mit unterschiedlicher Temperatur. Insbesondere erfolgt die Erwärmung in einem Rollenherdofen mit unterschiedlichen Heizzonen. Hierbei erfolgt die Erwärmung in einer ersten Heizzone mit einer Temperatur (sogenannte Ofeneinlauftemperatur) von mindestens 650 °C , bevorzugt mindestens 680 °C , insbesondere mindestens 720 °C . Maximal beträgt die Temperatur in der ersten Heizzone bevorzugt 900 °C , insbesondere maximal 850 °C . Weiterhin bevorzugt beträgt die maximale Temperatur aller Heizzonen im Ofen maximal 1200 °C , insbesondere maximal 1000 °C , bevorzugt maximal 950 °C , besonders bevorzugt maximal 930 °C .

[0078] Die Gesamtzeit im Ofen t_{Ofen} , die sich aus einer Erwärmungszeit und einer Haltezeit zusammensetzt, beträgt bei beiden Varianten (konstante Ofentemperatur, stufenweise Erwärmung) bevorzugt mindestens 2 Minuten, insbesondere mindestens 3 Minuten, bevorzugt mindestens 4 Minuten. Weiterhin beträgt die Gesamtzeit im Ofen bei beiden

Varianten bevorzugt maximal 20 Minuten, insbesondere maximal 15 Minuten, bevorzugt maximal 12 Minuten, insbesondere maximal 8 Minuten. Längere Gesamtzeiten im Ofen haben den Vorteil, dass eine gleichmäßige Austenitisierung des Blechzuschnittes sichergestellt ist. Andererseits führt ein zu langes Halten oberhalb von AC3 zu einer Kornvergrößerung, die sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt.

[0079] Der so erwärmte Zuschnitt wird aus der jeweiligen Erwärmungseinrichtung, bei der es sich beispielsweise um einen konventionellen Erwärmungssofen, eine ebenso an sich bekannte Induktionserwärmungseinrichtung oder eine konventionelle Einrichtung zum Warmhalten von Stahlbauteilen handeln kann, entnommen und so schnell in das Umformwerkzeug transportiert, dass seine Temperatur beim Eintreffen in dem Werkzeug zumindest teilweise oberhalb von $M_s + 100^\circ\text{C}$ liegt, bevorzugt oberhalb von 600°C , insbesondere oberhalb von 650°C , besonders bevorzugt oberhalb von 700°C . Hierbei bezeichnet M_s die Martensitstarttemperatur. Bei einer besonders bevorzugten Variante liegt die Temperatur zumindest teilweise oberhalb der AC1-Temperatur. Bei allen diesen Varianten beträgt die Temperatur insbesondere maximal 900°C . Durch diese Temperaturbereiche wird insgesamt eine gute Umformbarkeit des Materials gewährleistet.

[0080] Im Arbeitsschritt d) wird der Transfer des austenitisierten Zuschnitts von der jeweils zum Einsatz kommenden Erwärmungseinrichtung zum Umformwerkzeug innerhalb von vorzugsweise höchstens 20 s, insbesondere von maximal 15 s absolviert. Ein derart schneller Transport ist erforderlich, um eine zu starke Abkühlung vor der Verformung zu vermeiden.

[0081] In Arbeitsschritt e) wird der Blechzuschnitt zu einem Blechformteil warmpressgeformt. Das Werkzeug besitzt beim Einlegen des Zuschnitts typischerweise eine Temperatur zwischen Raumtemperatur (RT) und 200°C , bevorzugt zwischen 20°C und 180°C , insbesondere zwischen 50°C und 150°C . Optional kann das Werkzeug in einer besonderen Ausführungsform zumindest bereichsweise auf eine Temperatur T_{WZ} von mindestens 200°C , insbesondere mindestens 300°C temperiert sein, um das Bauteil nur partiell zu härten. Weiterhin beträgt die Werkzeugtemperatur T_{WZ} bevorzugt maximal 600°C , insbesondere maximal 550°C . Es ist lediglich sicherzustellen, dass die Werkzeugtemperatur T_{WZ} unterhalb der gewünschten Zieltemperatur T_{Ziel} liegt. Der Blechzuschnitt wird in Schritt d) teilweise mehr als 30 K/s betragenden Abkühlgeschwindigkeit r_{WZ} auf die Zieltemperatur T_{Ziel} abgekühlt und optional dort gehalten wird. Die Verweilzeit im Werkzeug t_{WZ} beträgt mehr als 1 s bevorzugt mindestens 2s, insbesondere mindestens 3s, besonders bevorzugt mindestens 5s. Maximal beträgt die Verweilzeit im Werkzeug bevorzugt 25s, insbesondere maximal 20s.

[0082] Die Zieltemperatur T_{Ziel} des Blechformteils liegt zumindest teilweise unterhalb 400°C , bevorzugt unterhalb 300°C , insbesondere unterhalb von 250°C , bevorzugt unterhalb von 200°C , besonders bevorzugt unterhalb von 180°C , insbesondere unterhalb von 150°C . Alternativ liegt die Zieltemperatur T_{Ziel} des Blechformteils besonders bevorzugt unter $M_s - 50^\circ\text{C}$, wobei M_s die Martensitstarttemperatur bezeichnet. Weiterhin beträgt die Zieltemperatur des Blechformteils bevorzugt mindestens 20°C , besonders bevorzugt mindestens 50°C .

[0083] Die Phosphatierungsschicht auf dem Stahlflachprodukt wirkt während des Warmpressformen als Umformhilfe. Hierbei dienen die Phosphatkristalle als weitere Gleitebene.

[0084] In Arbeitsschritt f) wird das Blechformteil aus dem Werkzeug entnommen und auf Zieltemperatur abgekühlt.

[0085] In einer besonderen Ausführungsform kann das erhaltene Bauteil mit konventionellen Methoden noch weiter phosphatiert werden. Optional kann vor dem Phosphatierungsschritt eine Aktivierung erfolgen. Dieser Schritt kann erforderlich sein, wenn für die technische Anwendung eine geschlossene Phosphatierungsschicht, d.h. Bedeckungsgrad $>99\%$, erforderlich ist. In dem weiteren optionalen Phosphatierungsschritt des Bauteils können die Zinkphosphate auch als weitere Kristallisationskeime dienen. Dadurch wird es möglich eine dichtere Phosphatschicht auf der AS-Oberfläche zu erreichen verglichen mit einem nicht erfindungsgemäßen Bauteil ohne phosphatiertes Stahlflachprodukt. Ein nicht phosphatiertes Stahlflachprodukt bildet auf der Oberfläche nach der Warmumformung eine dichte geschlossene Oxidschicht aus, so dass eine großflächige anschließende Phosphatierung kaum möglich ist. Im erfindungsgemäßen Gegenstand ist es hilfreich für eine gute anschließende Phosphatierung, wenn der Bedeckungsgrad mit Metallphosphatkristallen aus der Phosphatierung möglichst hoch ist.

[0086] Das erhaltene warmumgeformte Bauteil umfassend ein Stahlflachsubstrat mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und einem Korrosionsschutzüberzug, wobei der Korrosionsschutzüberzug auf Aluminium-Basis ist und eine Legierungsschicht und eine Al-Basissschicht aufweist, ist gekennzeichnet dadurch, dass der Bedeckungsgrad mit Metallphosphaten auf der Oberfläche bevorzugt mindestens 10% , insbesondere 25% , besonders bevorzugt 30% beträgt. In einer weiteren besonderen Ausführungsform, wenn es sich während des Auftrags der Phosphatierungslösung bei dem Stahlflachprodukt um Blechzuschnitte handelt, liegt der Bedeckungsgrad bei mindestens 72% , bevorzugt 80% , besonders bevorzugt 85% . In einer anderen Ausführungsform kann aus prozesstechnischen Gründen der Bedeckungsgrad auf maximal 90% , bevorzugt 79% besonders bevorzugt 72% begrenzt sein, wenn es sich während des Auftrags der Phosphatierungslösung um ein Walzprodukt handelt. Eine Bedeckung mit 100% ist allerdings technisch nicht zu erreichen. Durch den hohen Bedeckungsgrad nach der Warmumformung kann ein weiterer Phosphatierungsschritt nicht erforderlich sein.

[0087] In einer besonderen Ausführungsform ist das warmumgeformte Bauteil dadurch gekennzeichnet, dass die Legierungsschicht aus

Fe: 35 - 90 %,
Si: 0,1 - 10 %,

optional bis zu 0,5 % Mg,
und optionalen weiteren Bestandteilen, deren Gehalte in Summe auf höchstens 2,0 % beschränkt sind,
und als Rest Aluminium besteht
und die Al-Basissschicht siliziumarme und siliziumreiche Phasen umfasst, wobei für die Siliziumgehalte in den Phasen
im Verhältnis zum Mittelwert des Siliziumgehaltes in der Al-Basissschicht $\overline{Si_{al}}$ gilt:

$$Si_{arm} < 0,8 * \overline{Si_{al}}$$

$$Si_{reich} > 1,2 * \overline{Si_{al}}$$

[0088] Insbesondere tritt durch die Phosphatierung vor der Warmumformung eine Veränderung in der Al-Basissschicht nach der Warmumformung auf, die direkt unterhalb der Oxidschicht liegt. Die Veränderung in der Legierungsschicht ist dahingegen minimal. Bevorzugt sollte die Legierungsschicht nach der Warmumformung die gleiche Zusammensetzung wie vor der Warmumformung besitzen. Lediglich die Dicke der Legierungsschicht ist bei der Warmumformung angewachsen. Die Legierungsschicht nach der Warmumformung besteht aus bevorzugt mindestens 35 % Eisen. Der maximale Gehalt von Eisen in der Legierungsschicht beträgt bevorzugt 90 %, besonders bevorzugt 55 %. Der Siliziumgehalt in der Legierungsschicht nach der Warmumformung beträgt bevorzugt mindestens 0,1 % und maximal 10 %. Optional kann die Legierungsschicht Magnesium enthalten. Der Gehalt von Magnesium sollte auf 0,5 % begrenzt sein. Als besonders vorteilhaft hat sich ein Magnesiumgehalt von mindestens 0,1 % herausgestellt. Des Weiteren besteht die Legierungsschicht nach der Warmumformung optional aus weiteren Bestandteilen, deren Gehalt höchstens 2,0 % beschränkt sind und als Rest Aluminium. Die optionalen weiteren Bestandteile beinhalten insbesondere die optionalen Bestandteile der Schmelze, z.B. Zink.

[0089] Durch die Phosphatierung ändert sich der Schichtaufbau der Al-Basissschicht. Im Fall, dass die Warmumformung ohne Phosphatierung des Stahlflächprodukts stattfindet, ist aus dem Stand der Technik ein fünf Schicht Aufbau aus Si-reichen und Si-armen Phasen bekannt. In der vorliegenden Erfindung ist die Si-reiche Phase diskreter. Unter diskreter ist zu verstehen, dass die Si-reichen Phasen eine geringere Durchgängigkeit aufweisen. Die Al-Basissschicht umfasst nach der Warmumformung siliziumarme und siliziumreiche Phasen, wobei für die Siliziumgehalte in den Phasen im Verhältnis zum Mittelwert des Siliziumgehaltes in der Al-Basissschicht $\overline{Si_{al}}$ gilt:

$$Si_{arm} < 0,8 * \overline{Si_{al}}$$

$$Si_{reich} > 1,2 * \overline{Si_{al}}$$

[0090] Insbesondere sind siliziumreichen Phasen innerhalb der siliziumarmen Phase angeordnet und/oder die siliziumarmen Phasen weisen eine Durchgängigkeit von höchstens 90 % aufweisen und sind insbesondere von siliziumarmen Gebieten begrenzt. In einer besonderen Ausführungsform beträgt die Durchgängigkeit höchstens 75 %, besonders bevorzugt höchstens 65 %.

[0091] Bei der Warmumformung bildet sich auf der Al-Basissschicht eine Oxidschicht. Bei dieser Oxidschicht handelt es sich um eine Mischung von verschiedenen Oxidtypen. Die gebildeten Oxide hängen von der Zusammensetzung des Korrosionsschutzüberzuges ab. Die benötigte freie Reaktionsenthalpie zur Bildung von typischen Al-Oxiden, z.B. Al_2O_3 , liegt bei den Temperaturen der Warmumformung unterhalb der von typischen Siliziumoxiden, z.B. Si_2O_3 . Daher besteht ein Großteil der äußeren Oxidschicht aus Al-Oxiden. Diese entstehen durch die Diffusion von Aluminium an die Oberfläche, wo das Aluminium mit dem Sauerstoff aus der Umgebung reagiert. Die Bildung dieser Oxidschicht in der vorliegenden Erfindung ist durch die Metallphosphate auf der Oberfläche während der Warmumformung gestört. Dadurch kann ein geringer Anteil von Aluminium aus der Al-Basissschicht an die Oberfläche diffundieren und es verbleibt ein größerer Anteil an Aluminium in der Al-Basissschicht. Durch diesen erhöhten Anteil von Aluminium können die siliziumreichen Phasen keine kontinuierliche Schicht bilden, wie es aus dem Stand der Technik für warmumgeformte Bauteile ohne vorherige Phosphatierung des Stahlflächproduktes bekannt ist.

[0092] Durch die Si-reichen Phasen mit geringerer Durchgängigkeit ist sichergestellt, dass mehr Aluminium in der Al-

Basisschicht verbleibt. Dadurch steht im Fall einer Beschädigung der Oberfläche des Bauteils mehr freies Aluminium in der Al-Basisschicht zur Verfügung. Dieses freie Aluminium diffundiert an die Oberfläche und bildet erneut eine externe Aluminiumoxidschicht und schützt somit das Bauteil gegen Korrosion.

[0093] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0094] Zur Erprobung der Erfindung wurde ein Stahlflachprodukt mit der Zusammensetzung in Tabelle 1 gewählt.

[0095] Dieses Stahlflachprodukt wurde mit unterschiedlichen Korrosionsschutzüberzügen a und g mit Standardverfahren schmelztauchbeschichtet (s. Tabelle 2). Hier sind jeweils die Schmelzanalysen für die einzelnen Proben in Gewichtsprozent angegeben. Außerdem ist die Schichtdicke auf einer Seite angegeben.

[0096] Anschließend wurde das Walzprodukt direkt als Coil phosphatiert und dann Blechzuschnitte erstellt oder aus dem Walzprodukt wurden zunächst Blechzuschnitte hergestellt und diese dann phosphatiert. Die erstellten Blechzuschnitte hatten jeweils eine Größe von 200x300 mm. Das jeweilige Vorgehen kann der Spalte "Prozess" in Tabelle 4 entnommen werden.

[0097] Für die Phosphatierung wurden unterschiedliche Phosphatierungslösungen gemäß Tabelle 3 erprobt. Für die vorliegende Erfindung haben sich insbesondere die Zink-, Nickel-, Kupfer-, Polyethylenglykol-, Nitrat- und Fluorid-Konzentration als besonders positiv bezüglich der Auflagedicke bei gleicher Kontaktzeit herausgestellt. Verschiedene Varianten für die Phosphatierung mit unterschiedlichen Phosphatierungszeiten/Kontaktzeiten sind in Tabelle 3 dargestellt.

[0098] Tabelle 4 zeigt die unterschiedlichen Phosphatierungsvarianten in Kombination mit den unterschiedlichen Legierungsvarianten. Bei dem Beispiel 0 handelt es sich um ein nicht erfindungsgemäßes Beispiel. Bei dem Beispiel 0 wurde das Stahlflachprodukt nicht phosphatiert. Es wird daher nur ein Reflexionsgrad von 0,68 erreicht. Im Beispiel 19 wurde der Warmumformschritt nicht vorgenommen.

[0099] Bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1-18 wurden geringere Reflexionsgrade gemessen verglichen mit den erfindungsgemäßen Beispielen. Der jeweilige Bedeckungsgrad wurde vor der Warmumformung (WUF) und nach der Warmumformung mittels Rasterelektronenmikroskop bestimmt. Der Bedeckungsgrad ist Tabelle 4 zu entnehmen. Die Bedeckungsgrade für die Walzprodukte liegen niedriger (Beispiele 2-13) als die Bedeckungsgrade für die Blechzuschnitte (Beispiele 14-18).

[0100] Um die Blechzuschnitte warmumzuformen wurden diese auf eine Ofentemperatur T_{Ofen} erwärmt und über eine Gesamtzeit t_{Ofen} gehalten. Die Ofentemperatur und die Gesamtzeit sind in Tabelle 5 angegeben. Die Aufheizgeschwindigkeit in dem Temperaturbereich 30 °C bis 700 °C in Abhängigkeit von der Blechdicke ist in Tabelle 6 angegeben. Hierbei ergeben sich je nach Phosphatierungslösung unterschiedliche Werte. Außerdem wurden die Aufheizgeschwindigkeit und im Bereich 30 °C bis 700 °C und in dem Bereich 500 °C bis 100 °C bestimmt. Beides ist in Tabelle 6 dargestellt.

[0101] Die so erwärmten Blechzuschnitte wurden anschließend mit einer Transferdauer von maximal 15 s in ein Umformwerkzeug eingelegt. Die Blechzuschnitte wiesen dabei zumindest teilweise eine Temperatur oberhalb $M_s + 100$ °C auf. Das Umformwerkzeug war auf Raumtemperatur temperiert. In dem Umformwerkzeug wurden die Blechzuschnitte umgeformt. Anschließend wurden die umgeformten Blechzuschnitte innerhalb von 20 s auf Raumtemperatur abgekühlt und aus dem Werkzeug entnommen.

[0102] Außerdem wurde die Steigerung der Aufheizrate im Vergleich zu einem phosphatierten Stahlflachprodukt mittels $(\text{Aufheizrate}_{\text{phosphatiert}} - \text{Aufheizrate}_{\text{unphosphatiert}}) / \text{Aufheizrate}_{\text{unphosphatiert}}$ bestimmt. Als unphosphatierte Aufheizrate wurde die Aufheizrate des Referenzbeispiels 0 gewählt.

[0103] Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurden am Querschliff die Si-Phasen bestimmt. Die Durchgängigkeit der Si-Phase wurde mittels 3 Rasterelektronenaufnahmen bestimmt. Beim Erstellen eines Querschliffes werden die Proben standardmäßig in handelsübliche Polymermasse eingebettet. Zur Bestimmung der Durchgängigkeit wurden für alle 3 Bilder die Durchgängigkeit bestimmt und der Mittelwert gebildet. Variante 19 hat eine Durchgängigkeit größer 90 %. Die erfindungsgemäßen Varianten 1-18 haben Durchgängigkeiten < 75 %.

Tabelle 1 (Zusammensetzung Stahlsubstrat in Gew.-%)

Variante	C	Si	Mn	Al	Cr	Nb	Ti	B	P	S	Ni	Cu	Mo	V	Fe
a	0,22	0,145	1,1	0,18	0,2	0,032	0,017	0,0024	0,004	0,0007	0,03	0,01	0,02	0,05	Rest

Tabelle 2 (Korrosionsschutzüberzugsvarianten)

Korrosionsschutzüberzugsvariante	Schmelzenanalyse					Schichtdicke (einseitig) [μm]
	Si	Fe	Mg	Sonstige	Al	
a	8,9	3,1	0,5	<1%	Rest	10
g	9,5	3,2	<0,01	<1%	Rest	25

Tabelle 3 (Phosphatierungsvarianten)

	Phosphatierungslösung Konzentrationen [g/L]						pH-Wert	Kontaktzeit [s]	Auflage [g/m ²]
	Zn	Ni	Cu	Polyethylenglykol	Nitrat	Fluoride			
A	1,5	0,9	-	-	2,9	1,25	3,0	5	0,1
B	1,5	0,9	-	-	2,9	1,25	3,0	15	0,25
C	1,5	0,9	-	-	2,9	1,25	3,0	30	0,63
D	7	0,9	-	-	14	1,25	3,0	30	1,8
E	1,5	0,9	0,05	-	2,9	1,25	3,0	30	0,67
F	1,5	0,9	-	-	2,9	1,25	2,8	30	0,54
G	1,5	0,9	-	-	2,9	1,25	3,0	30	0,70
H	1,5	0,9	-	-	2,9	1,25	3,2	30	0,91
I	1,5	0,9	-	0,5	2,9	1,25	3,0	30	1,5
J	1,5	0,9	-	-	2,9	1,66	3,0	30	1,2
K	1,5	6	-	-	14	1,25	3,0	30	0,9
L	1,5	0,9	-	-	2,9	1,25	3,0	120	2,5
M	1,5	0,9	-	-	2,9	1,25	3,0	180	2,8
N	7	0,9	-	-	14	1,25	3,0	180	3,5
O	1,5	0,9	-	-	2,9	1,25	2,5	120	1,7

Tabelle 4 (Versuchsprogramm) (unterstrichene Varianten sind Gegenbeispiele)

Stahlflachproduktvariante	Korrosionsschutzüberzugsvariante	Phosphatierungsvariante	Reflexionsgrad	Prozess	Bedeckungsgrad vor WUF [%]	Bedeckungsgrad nach WUF [%]
0	g	-	<u>0,68</u>	-	0	0
1	g	A	0,49	Walzprodukt	35	33
2	g	B	0,47	Walzprodukt	48	45
3	g	C	0,41	Walzprodukt	60	58
4	g	D	0,34	Walzprodukt	70	65
5	g	E	0,44	Walzprodukt	58	58
6	g	F	0,46	Walzprodukt	45	44
7	g	G	0,41	Walzprodukt	59	59
8	g	H	0,39	Walzprodukt	65	63
9	g	I	0,35	Walzprodukt	71	70
10	g	J	0,37	Walzprodukt	67	65
11	g	K	0,40	Walzprodukt	60	60
12	a	C	0,42	Walzprodukt	60	56
13	a	D	0,36	Walzprodukt	67	66
14	g	L	0,35	Blechzuschnitt	85	80
15	g	M	0,32	Blechzuschnitt	98	98
16	a	L	0,34	Blechzuschnitt	87	87
17	a	M	0,32	Blechzuschnitt	99	90
18	g	N	0,30	Blechzuschnitt	99	91
19	g	O	0,40	Blechzuschnitt	70	-

Tabelle 5 (Parameter Warmumformung)

Angaben teilweise gerundet		
Warmumformvariante	T _{Ofen} [°C]	t _{Ofen} [min.]
I	920	5

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 6 (Aufheizigenschaften) (unterstrichene Varianten sind Gegenbeispiel)

Stahlflachproduktvariante	Warmumformvariante	Produkt aus mittlerer Aufheizgeschwindigkeit und Blechdicke [K*mm/s]	Aufheizgeschwindigkeit von 30 °C bis 700 °C [K/s]	Aufheizgeschwindigkeit von 500 °C bis 700 °C [K/s]	(Aufheizrate_phosphatiert - Aufheizrate_unphosphatiert)/ Aufheizrate_unphosphatiert,
0	I	10,5	7,1	4,4	-
1	I	17,4	11,7	7,8	0,6
2	I	18,1	12,2	8,1	0,7
3	I	20,2	13,7	9,2	0,9
4	I	22,8	15,3	10,3	1,2
5	I	19,1	12,9	8,6	0,8
6	I	18,5	12,5	8,3	0,8
7	I	20,2	13,7	9,2	0,9
8	I	21,1	14,1	9,5	1,0
9	I	22,5	15,1	10,2	1,1
10	I	21,7	14,6	9,9	1,1
11	I	20,7	13,9	9,5	1,0
12	I	19,9	13,4	9,0	0,9
13	I	22,0	14,9	10,0	1,1
14	I	22,4	15,1	10,2	1,1
15	I	23,5	15,8	10,7	1,2
16	I	22,7	15,3	10,3	1,2
17	I	23,5	15,8	10,7	1,2
18	I	24,2	16,3	11,0	1,5
19	<u>Keine</u>	-	-	-	-

[0104] Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Figuren näher erläutert.

Figur 1 zeigt schematisch einen Querschnitt des warmumgeformten Bauteils ohne vorherige Phosphatierung. Die Figur soll als Referenz dienen. Auf dem Stahlsubstrat (1) befindet sich eine Legierungsschicht (2) und auf der Legierungsschicht die Al-Basissschicht (3) mit den Si-reichen Phasen (4). Die Si-reichen Phasen grenzen aneinander und dadurch bildet sich ein 5 lagiger Schicht bestehend aus Al-Basissschicht / Schicht aus Si-reichen Phasen / Al-Basissschicht / Schicht aus Si-reichen Phasen / Al-Basissschicht. Auf dem 5 lagigen Aufbau befindet sich eine Oxidschicht (5).

Figur 2 zeigt schematisch das erfindungsgemäße, warmumgeformte Bauteil. Der Schichtaufbau zeigt ebenfalls die Legierungsschicht (2) auf dem Stahlsubstrat (1). Die Si-reichen Phasen (4) sind nicht miteinander verbunden und sind in der Al-Basissschicht (3) eingebettet. Auf der Oberfläche befindet sich eine Oxidschicht mit Phosphor (6).

Figur 5 zeigt ein REM-Bild der Oberfläche des erfindungsgemäßen Stahlfachprodukts in verschiedenen Vergrößerungen.

Patentansprüche

1. Phosphatiertes Stahlfachprodukt, umfassend ein Stahlsubstrat und einen Korrosionsschutzüberzug, wobei das Stahlsubstrat neben Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen aus

C:	0,04 % - 0,45 %,
Mn:	0,5 % - 2,6 %,
Si:	0,02 % - 1,2 %,
Al:	0,02 - 1,0 %,
P:	≤ 0,05 %,
S:	≤ 0,02 %,

sowie optional einem oder mehreren der folgenden Elemente mit den Gehalten:

Ti:	0,01 % - 0,08 %,
Nb:	0,02 % - 0,08 %,
B:	0,001 % - 0,005 %,
Cr:	0,08 % bis zu 1,0 %,
Mo:	≤ 0,5 %,
Ni:	≤ 0,5 %,
Cu:	≤ 0,2 %,
V:	≤ 0,1 %

besteht, und wobei der Korrosionsschutzüberzug auf Aluminium-Basis ist und eine Legierungsschicht und eine Al-Basissschicht aufweist, **gekennzeichnet dadurch, dass** der Reflexionsgrad $\bar{R}$ im Infrarotbereich $\leq 0,65$ ist.

2. Phosphatiertes Stahlfachprodukt nach Anspruch 1 **gekennzeichnet dadurch, dass** der Bedeckungsgrad mit Metallphosphaten auf der Oberfläche des Stahlfachproduktes mindestens 10 % beträgt.
3. Phosphatiertes Stahlfachprodukt nach Anspruch 1 und/oder Anspruch 2 **gekennzeichnet dadurch, dass** die Legierungsschicht aus

Fe:	35 % - 90 %,
Si:	0,1 % - 10 %,
optional bis zu	0,5 % Mg

und optionalen weiteren Bestandteilen, deren Gehalte in Summe auf höchstens 2,0 % beschränkt sind, und als Rest Aluminium besteht und die Al-Basissschicht aus

Si: 1,0 % - 15 %,

und optional

Fe: 1 % - 4 %,
Mg: bis zu 0,7 %,
Zn: bis zu 15 %

und optionalen weiteren Bestandteilen, deren Gehalte in Summe auf höchstens 2,0 % beschränkt sind, und als Rest Aluminium besteht.

4. Verfahren zum Herstellen eines phosphatierten Stahlflachprodukts, umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen eines Stahlsubstrats mit der Zusammensetzung nach Anspruch 1,
- Schmelztauchbeschichten des Stahlsubstrats mit einem Korrosionsschutzüberzug auf Aluminium-Basis, wobei der Korrosionsschutzüberzug eine Legierungsschicht und eine Al-Basissschicht aufweist,
- Dressieren des Stahlflachproduktes,
- Optionales Reinigen des Stahlflachprodukts,
- Optionales Aktivieren des Stahlflachprodukts,
- Phosphatieren des Stahlflachprodukts mit einer Phosphatierungslösung,
- Optional alkalisches Reinigen des Stahlflachproduktes,
- Optional Beölen des Stahlflachprodukts.

5. Verfahren nach Anspruch 4 **gekennzeichnet dadurch, dass** der pH-Wert der Phosphatierungslösung mindestens gleich 2 und maximal 3,5 beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 4 und/oder 5 **gekennzeichnet dadurch, dass** die Summe der Zinkkonzentration und der Nickelkonzentration in der Phosphatierungslösung mindestens 2,4 g/l beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 4 bis 6 **gekennzeichnet dadurch, dass** die Kupferkonzentration in der Phosphatierungslösung mindestens 0,01 g/l beträgt.

8. Das erhaltene warmumgeformte Bauteil umfassend ein Stahlflachsubstrat mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und einem Korrosionsschutzüberzug, wobei der Korrosionsschutzüberzug auf Aluminium-Basis ist und eine Legierungsschicht und eine Al-Basissschicht aufweist, ist **gekennzeichnet dadurch, dass** der Bedeckungsgrad mit Metallphosphaten auf der Oberfläche mindestens 10 % beträgt.

9. Warmumgeformtes Bauteil nach Anspruch 8 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierungsschicht aus

Fe: 35 % - 90 %,
Si: 0,1 % - 10 %, optional bis zu 0,5 % Mg,

und optionalen weiteren Bestandteilen, deren Gehalte in Summe auf höchstens 2,0 % beschränkt sind, und als Rest Aluminium besteht und die Al-Basissschicht siliziumarme und siliziumreiche Phasen umfasst, wobei für die Siliziumgehalte in den Phasen im Verhältnis zum Mittelwert des Siliziumgehaltes in der Al-Basissschicht $\overline{Si_{Al}}$ gilt:

$$Si_{arm} < 0,8 * \overline{Si_{Al}}$$

$$Si_{reich} > 1,2 * \overline{Si_{Al}}$$

10. Warmumgeformtes Bauteil nach einem der Ansprüche 8 bis 9 **gekennzeichnet dadurch, dass** die siliziumreichen Phasen innerhalb der siliziumarmen Phase angeordnet sind und/oder die siliziumreichen Phasen eine Durchgän-

gigkeit von höchstens 90 % aufweisen und insbesondere von siliziumarmen Gebieten begrenzt sind.

11. Verfahren zum Herstellen eines warmumgeformten Bauteils, umfassend die folgenden Schritte:

- 5 a) Bereitstellen eines Stahlflachprodukts nach einem der Ansprüche 1 bis 3;
- b) Optionales Abteilen eines Blechzuschnittes aus dem Stahlflachprodukt und optionales Weiterverarbeiten;
- c) Erwärmen des Blechzuschnittes derart, dass zumindest teilweise die AC3 Temperatur des Zuschnitts überschritten ist und die Temperatur T_{Einlg} des Zuschnitts beim Einlegen in ein für ein Warmpressformen vorgesehenes Umformwerkzeug (Arbeitsschritt d)) zumindest teilweise eine Temperatur oberhalb von $M_s + 100^\circ\text{C}$ aufweist, wobei M_s die der Martensitstarttemperatur bezeichnet;
- 10 d) Einlegen des erwärmten Blechzuschnitts in ein Umformwerkzeug, wobei die für das Entnehmen aus der Erwärmungseinrichtung und das Einlegen des Zuschnitts benötigte Transferdauer t_{Trans} höchstens 20 s beträgt;
- e) Warmpressformen des Blechzuschnitts zu dem Blechformteil, wobei der Zuschnitt im Zuge des Warmpressformens über eine Dauer t_{WZ} von mehr als 1 s mit einer zumindest teilweise mehr als 30 K/s betragenden Abkühlgeschwindigkeit r_{WZ} auf die Zieltemperatur T_{Ziel} abgekühlt und optional dort gehalten wird;
- 15 f) Entnehmen des auf die Zieltemperatur abgekühlten Blechformteils aus dem Werkzeug.

12. Verfahren nach Anspruch 11 **gekennzeichnet dadurch, dass** in Schritt c) in dem Temperaturbereich 30°C bis 700°C das Produkt aus mittlerer Aufheizgeschwindigkeit und Blechdicke größer gleich 12 (K*mm)/s ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 12 **gekennzeichnet dadurch, dass** die mittlere Aufheizgeschwindigkeit im Temperaturbereich 500°C bis 750°C geringer ist als die mittlere Aufheizgeschwindigkeit im Temperaturbereich 30°C bis 700°C .

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **gekennzeichnet dadurch, dass** nach dem Warmumformen ein Phosphatierungsschritt mit einer optionalen vorherigen Aktivierung folgt.

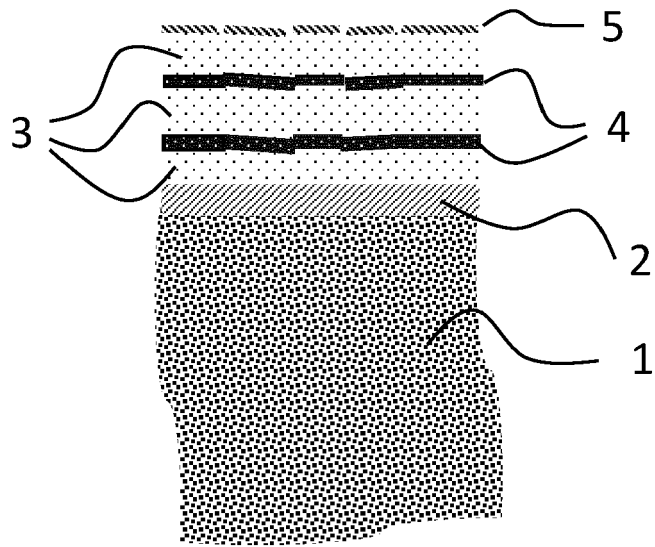


Fig. 1

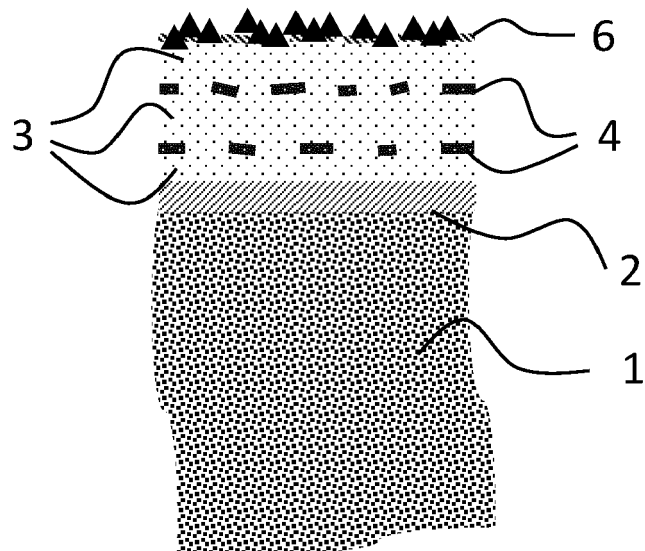


Fig. 2

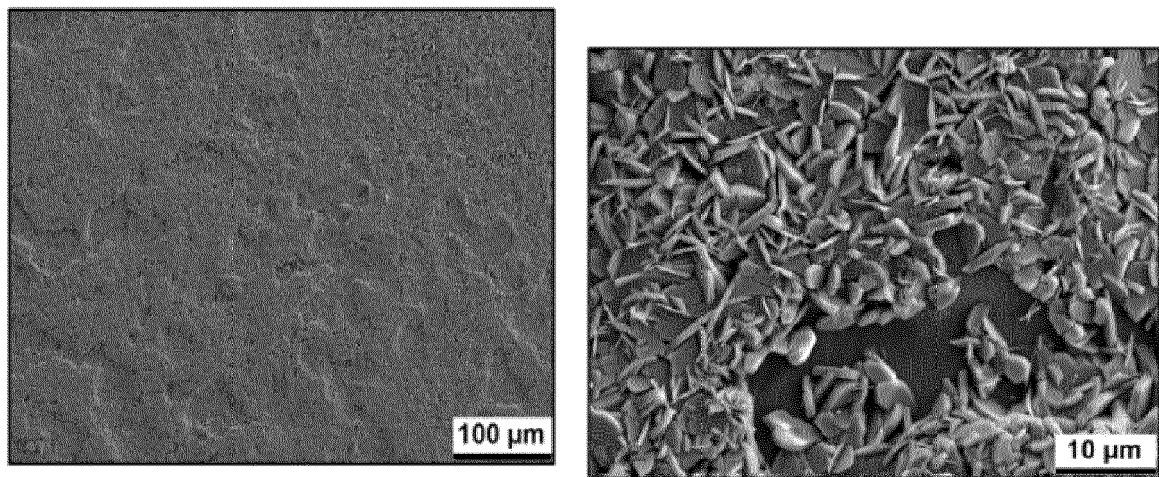


Fig. 3



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 16 4640

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2018/044774 A1 (ALLELY CHRISTIAN [FR] ET AL) 15. Februar 2018 (2018-02-15)	1-3, 8-10	INV.
A	* Absätze [0108], [0109], [0110], [0116]; Ansprüche 22-44 *	4-7, 11-14	C22C38/02 C22C38/04 C22C38/06 C22C38/08
X	JP 2007 291441 A (NIPPON STEEL CORP) 8. November 2007 (2007-11-08)	1-3, 8-10	C22C38/12 C22C38/14
A	* Absätze [0015], [0016], [0023]; Anspruch 1 *	4-7, 11-14	C22C38/16 C22C38/32 C22C38/38
X	US 2022/090250 A1 (DEBEAUX MARC [DE] ET AL) 24. März 2022 (2022-03-24)	1, 4-10	C23C2/12 C23C2/40
A	* Absätze [0052], [0069], [0070]; Ansprüche 1-24 *	11-14	C23C22/07 C23C22/08 C23C22/12
X	CN 115 443 350 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP) 6. Dezember 2022 (2022-12-06)	1-3, 8-10	C23C22/18 C23C2/26
A	* Absatz [0122]; Ansprüche 1-5 *	4-7, 11-14	
X	US 2020/165712 A1 (BEENTJES PETRUS CORNELIS JOZEF [NL] ET AL) 28. Mai 2020 (2020-05-28)	1-3, 8-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
A	* Absätze [0065], [0074]; Ansprüche 1-22 *	4-7, 11-14	C22C C23C
X	CN 111 424 212 B (MAANSHAN IRON & STEEL CO LTD) 23. November 2021 (2021-11-23)	1-3, 8-10	
A	* Absätze [0045], [0063]; Ansprüche 1-6 *	4-7, 11-14	
A	JP H04 254587 A (NIHON PARKERIZING) 9. September 1992 (1992-09-09)	1-14	
	* Absatz [0014]; Ansprüche 1-2 *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		31. August 2023	
		Prüfer	
		Pircher, Ernst	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 23 16 4640

31-08-2023

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2018044774 A1	15-02-2018	BR 112017016132 A2	17-04-2018
		CA 2977173 A1	25-08-2016
		CN 107250414 A	13-10-2017
		EP 3259380 A1	27-12-2017
		ES 2707368 T3	03-04-2019
		HU E041821 T2	28-05-2019
		JP 6511155 B2	15-05-2019
		JP 2018513909 A	31-05-2018
		KR 20170116102 A	18-10-2017
		KR 20200027578 A	12-03-2020
		PL 3259380 T3	30-04-2019
		RU 2017132500 A	19-03-2019
		TR 201900880 T4	21-02-2019
		UA 117994 C2	25-10-2018
		US 2018044774 A1	15-02-2018
		WO 2016132165 A1	25-08-2016
		WO 2016132194 A1	25-08-2016
		ZA 201704918 B	29-05-2019
JP 2007291441 A	08-11-2007	JP 4456581 B2	28-04-2010
		JP 2007291441 A	08-11-2007
US 2022090250 A1	24-03-2022	DE 102019100140 A1	09-07-2020
		EP 3906328 A1	10-11-2021
		KR 20210112323 A	14-09-2021
		US 2022090250 A1	24-03-2022
		WO 2020141147 A1	09-07-2020
CN 115443350 A	06-12-2022	CN 115443350 A	06-12-2022
		EP 4155427 A1	29-03-2023
		JP WO2021235083 A1	25-11-2021
		KR 20220156925 A	28-11-2022
		US 2023138051 A1	04-05-2023
		WO 2021235083 A1	25-11-2021
US 2020165712 A1	28-05-2020	BR 112019015673 A2	07-07-2020
		BR 112019015695 A2	07-04-2020
		CA 3051002 A1	07-09-2018
		CA 3051515 A1	07-09-2018
		CN 110352259 A	18-10-2019
		CN 110352260 A	18-10-2019
		EP 3589771 A1	08-01-2020
		EP 3589772 A1	08-01-2020
		ES 2943270 T3	12-06-2023
		ES 2943852 T3	16-06-2023
		JP 7170651 B2	14-11-2022

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 23 16 4640

5

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

31-08-2023

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		JP 7330104 B2	21-08-2023
		JP 2020510755 A	09-04-2020
		JP 2020510756 A	09-04-2020
		KR 20190124210 A	04-11-2019
		KR 20190124211 A	04-11-2019
		PT 3589771 T	09-05-2023
		PT 3589772 T	09-05-2023
		US 2020017948 A1	16-01-2020
		US 2020165712 A1	28-05-2020
		WO 2018158165 A1	07-09-2018
		WO 2018158166 A1	07-09-2018
CN 111424212	B	23-11-2021	KEINE
JP H04254587	A	09-09-1992	KEINE

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2015036151 A1 [0016]
- WO 2012120081 A1 [0018]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **BRANDIS H.** *TEW-Techn. Ber.*, 1975, vol. 1, 8-10 [0008]
- **SCHNEIDER et al.** *ASC Appl. Mater Interfaces*, 2013, 4224-4232 [0017]